

Process for forming a ferrite film

Patent Number: ☐ US4477319
Publication date: 1984-10-16
Inventor(s): ABE MASANORI (JP); TAMAURA YUTAKA (JP)
Applicant(s): DENKI KAGAKU KOGYO KK (JP); MITSUBISHI CHEM IND (JP)
Requested Patent: ☐ JP59111929
Application Number: US19830559369 19831208
Priority Number(s): JP19820219741 19821215
IPC Classification: C25D11/02
EC Classification: C23C22/68, H01F10/20, H01F41/24
Equivalents: DE3375589D, ☐ EP0111869, B1, JP1475891C, JP63015990B

Abstract

A process for forming a ferrite film, which is characterized in that in an aqueous solution containing at least ferrous ions as metal ions, ferrous hydroxide ions FeOH^+ , or FeOH^+ and other metal hydroxide ions, are uniformly adsorbed on the surface of a solid by an interfacial reaction at an interfacial boundary between the solid and the aqueous solution; and the adsorbed FeOH^+ is oxidized to FeOH_2^+ , whereupon FeOH_2^+ and metal hydroxide ions in the aqueous solution undergo a ferrite crystallization reaction to precipitate a ferrite layer on the surface of the solid.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—111929

⑬ Int. Cl.³
C 01 G 49/00
// H 01 F 10/20
41/24

識別記号

庁内整理番号
7202—4G
7354—5E
7354—5E

⑭ 公開 昭和59年(1984)6月28日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ フェライト膜作製方法

⑯ 特 願 昭57—219741
⑰ 出 願 昭57(1982)12月15日
⑱ 発 明 者 阿部正紀
東京都大田区西嶺町 9—6—70
5
⑲ 発 明 者 玉浦裕
横浜市港南区日野町856—3 港

南台住宅13—105
⑳ 出 願 人 阿部正紀
東京都大田区西嶺町 9—6—70
5
㉑ 出 願 人 玉浦裕
横浜市港南区日野町856—3 港
南台住宅13—105
㉒ 代 理 人 弁理士 谷山輝雄 外 3 名

明 細 書

1. 発明の名称

フェライト膜作製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液中において、固体と水溶液の境界面における表面での反応により前記固体表面に FeOH^+ 又はこれと他の水酸化金属イオンを均一に吸着させ、この吸着 FeOH^+ を FeOH^{2+} に酸化させることにより、該 FeOH^{2+} と前記水溶液中の水酸化金属イオンとの間でフェライト結晶化反応を行なわしめて、前記固体表面上にフェライト膜を堆積させることを特徴とするフェライト膜の作製方法。

(2) 固体の少なくとも表面層が、 FeOH^+ の吸着に対して界面活性を有する物質からなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト膜作製方法。

(3) 固体表面に気液界面を存在させることにより、吸着に対する界面活性を与えることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト

膜作製方法。

(4) 固体の少なくとも表面層が、 FeOH^+ の吸着に対して界面活性を有し、かつ酸化反応に対して触媒作用を有する物質からなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト膜作製方法。

(5) FeOH^+ の酸化が、化学的又は電気化学的方法によることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト膜作製方法。

(6) 固体表面に酸素を含む気体を用いて気液界面を存在させることにより、吸着に対する界面活性と共に、酸化作用を与えることを特徴とする特許請求の範囲第(3)項に記載したフェライト膜作製方法。

(7) 金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液中において、固体と水溶液の境界面における表面での反応により前記固体表面に FeOH^+ 又はこれと他の水酸化金属イオンを均一に吸着させ、この吸着 FeOH^+ を FeOH^{2+} に酸化させることにより、該 FeOH^{2+} と前記水溶液中の水酸化金属イオ

ンとの間でフェライト結晶化反応を行なわしめると共に、前記一連の反応過程を、固体と水溶液の境界面に振動を与えながら行なうことを特徴とするフェライト膜作製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子などに広く応用されている Fe^{3+} を含むスピネル型フェライト膜の作製法に係り、特に水溶液中での化学的あるいは電気化学的方法を用いて、高温（300℃以上）での熱処理を必要とせず、金属、非金属を問わず固体表面上にスピネル型構造の結晶性フェライト膜を堆積・作製させる方法に関するものである。

従来、フェライト膜の作製は、バインダーを用いる塗布法あるいはシート法によるか、バインダーを用いない方法によるかに大別されている。このうち塗布法によるフェライト膜は、現在磁気テープ、磁気ディスク等には広く用いられているが、(i) フェライト粒子の間に非磁性のバインダ

も300℃以上、鉄以外の金属元素をも含む場合には700℃以上の高温で熱処理を施さねばならない、また(4)の方法では膜堆積中において基板を1000℃以上に保たねばならず、更に(5)の方法でも基板が高融点の酸化物単結晶のものでなければならないので、結局これらのいずれの方法によっても融点、分解温度の低い物質を基板として用いることができないという制約があった。

そこで本発明者等は、既存のフェライト膜作製法とは異なり、高温での熱処理を必要とせず、またフェライト膜の組成あるいは基板の種類等について格別の制約を受けることのないフェライト膜作製法を得ることを目的として種々研究を重ねたところ、従来一般には金属又は合金に限られるとされ、金属酸化物の皮膜は形成できないとされている湿式メッキ法の範疇に属する方法により、様々な固体表面上に結晶フェライト膜を堆積・作製できることを見出し本発明をなすに至ったものである。

すなわち、本発明者等は、フェライトを構成す

ーが存在するため磁気記録密度が低く、また磁気光学素子、磁歪素子、磁気音響素子などの多結晶であることを必要とする素子には利用できない、(ii) 膜の磁気異方性を得るのにフェライト粒子の形状異方性を利用するため、針状の微粒子が得られる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 に限られる、という制約があり、またシート法によるフェライト膜は、フェライト粒子の充填率が低いために1mm以上の厚い膜として電波吸収体として利用される程度であり、高充填率を必要とする前記した各種素子には利用できないという制約がある。

一方、バインダーを用いないフェライト膜作製法としては、(1) 溶液コート法、(2) 電気泳動電着法、(3) スパッタ、真空蒸着、アーク放電などの乾式メッキ法、(4) 熔融スプレー法、(5) 気相成長法などが従来知られているが、前記(1)～(3)の方法では膜を非晶質状態で堆積させた後所望するフェライト結晶構造をもった膜とする手法であるため、(1)、(2)では700℃の高温の熱処理、(3)ではフェライトが金属元素として鉄のみを含む場合で

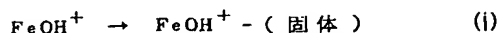
る金属元素および酸素元素を水溶液中の固体表面に結晶化して析出させる目的に従い、まず固体と水溶液の境界面における界面活性を利用した固体表面での反応により、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液中で、水酸化第1鉄イオン FeOH^+ 、又はこの FeOH^+ と他の水酸化金属イオンとを前記固体表面に均一に吸着させ、次いで該 FeOH^+ を適宜の方法で酸化させることにより水酸化第2鉄イオン FeOH^{2+} を得ると、この FeOH^{2+} が水溶液中の水酸化金属イオンとの間でフェライト結晶化反応を起こし、その結果均一な結晶フェライトを生成することができるという一連の反応（以下この一連の反応をフェライト膜生成反応と称する）を知見した。

而してこの知見に基づき、前記一連のフェライト膜生成反応を用いて、固体表面上に結晶化したフェライト膜を生成せしめることを内容とした本発明を完成させたのである。

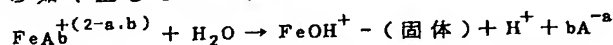
このようにして得られたフェライト膜は、強固な付着力を有し固体表面から容易に剥離すること

なく、その組成、磁氣的性質も前記した所期の目的・用途に適用できるものであった。また本発明では水溶液に対して安定であるという条件さえ満足すれば、金属、非金属の区別なく種々の固体を対象として膜形成を行なうことが可能である。

なお本明細書において述べるフェライト膜は、前記水溶液が金属イオンとして Fe^{2+} イオンのみを含む場合には、金属元素として鉄のみを含むスピネル・フェライト即ちマグネタイトの Fe_3O_4 あるいはマグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の膜として得られ、水溶液が Fe^{2+} イオンとその他の遷移金属イオン M ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2,3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2,3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{V}^{3,4,5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Li}^+, \text{Mo}^{4,5+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Rd}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2,4+}$ など) を含む場合には、鉄以外の金属元素を含むフェライトの膜、例えば M が一種の場合にコバルトフェライト ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)、ニッケルフェライト ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) … などの膜が得られ、 M が数種の場合に Mn-Zn フェライト ($\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$) などの混晶フェライトの膜が得られることになる。



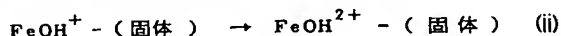
なお、水溶液中に第1鉄イオンが FeOH^+ 以外の形すなわち $\text{FeA}_b^{+(2-a,b)}$ (ただし A は価数 a の陰イオンであり、例えば SO_4^{2-} とすれば $a=2, b=1$) で存在し、加水分解を伴って前記(i)式の反応を次式の如く生じさせる場合



には、加水分解に伴って水溶液の pH が次第に低下することになるから、常に一定の条件下でフェライト膜生成反応を行なわせるように適宜の手段により pH を一定に保つ操作を行なうことがよい。

ここで基板表面が FeOH^+ の吸着に関して界面活性化されているとは、基板が本来的にその性質を持っているか、そのような物質を表面に付着又は堆積させるか、あるいは気液界面を存在させるかのいずれかの場合をいうが、これらの点については後述する。

次に前記基板表面に均一に吸着されている FeOH^+ を、次(ii)式の如く酸化させると



が、これらのいずれの膜の作製においても本発明は適用できるものである。

また本発明は、数 10 \AA ~ 数 $100 \mu\text{m}$ 程度の薄膜のみならず、 $0.1 \sim 3 \text{ mm}$ 程度ないしそれ以上の厚膜の作製も、必要に応じてフェライト膜生成反応を連続的に行なわせることで可能とするものである。

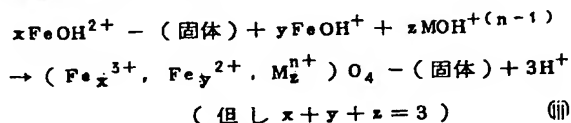
以下本発明を詳細に説明する。

本発明において用いる水溶液は、例えば塩化第1鉄 FeCl_2 等の第1鉄塩、あるいはこれと他の金属元素の塩とを水に溶かすことによって得られる他、金属鉄を酸で溶かすことなどによって得てもよく、この水溶液の pH を 6.5 以上、好ましくは 8 以上とすることがよい。

そしてこのような少なくとも FeOH^+ を含む水溶液中に、表面が均一に界面活性化されている固体基板(以下、基板と称するものとする)を浸すと、この基板表面上には均一に FeOH^+ が吸着されることになる。これを化学式で表すと次(i)式の如くなる。

基板表面上に均一な FeOH^{2+} の層が形成される。

そしてこのようにして得られた基板表面上の FeOH^{2+} は、前記水溶液中の FeOH^+ 、あるいは更に他の金属の水酸化イオン $\text{MOH}^{+(n-1)}$ と反応し、次(iii)式の如くフェライト結晶化反応を生じ、フェライト結晶を生成する。



ここで前記(i)式で述べたように、 FeOH^+ が基板表面上に均一に吸着されて $\text{FeOH}^+ - (\text{固体})$ の層が均一に形成されていれば、(ii)式、(iii)式を経て生成されるフェライト結晶も均一に得られ、しかもこのフェライト結晶層は、それ自体前記した FeOH^+ の吸着に関しての界面活性を均一に有しているために、この結晶層の上に前記(i)式の吸着反応により更に $\text{FeOH}^+ - (\text{固体})$ が生ずる。したがって前記(iii)式の酸化反応を連続的に行なわせることで、基板表面上には順次フェライト層が均一に成長・堆積され、適宜の厚さのフェライト膜が得られると

とになるのである。

なお以上の反応において、水溶液中に第1鉄イオン以外の他の金属元素イオンも共存する場合に、基板表面に吸着する第1層のイオン中には FeOH^+ と共に他の水酸化金属イオンも存在することになって、前記(i), (ii), (iii)式を総称するフェライト膜生成反応の反応当初から Fe 以外の元素を含むフェライト結晶の生長が得られたことになる。そしてこのようにして得られたフェライト膜は、所期の用途に応じて充分に実用上の使用に適用できるものであるが、更に一層均一な膜を作製する上では次のような手法に従うことがよい。

すなわち、 FeOH^{2+} の基板に対する吸着力は極めて強いので、まず基板表面に第1層として FeOH^+ のみを吸着させて均一なマグネタイト層を生成し、この均一なマグネタイト層の上に他の金属元素を含むフェライトを生長させるのである。

またフェライト膜生成反応の過程においては、水溶液中において微粒子の析出が見られ、これが基板表面上の均一なフェライト膜生長に支障とな

る虞れがあるから、例えば水溶液槽を振動装置に載置し、あるいは固体又は水溶液に直接振動を与えて、固体と水溶液の境界面に振動を生じさせ、これにより水溶液中に生ずる微粒子の付着を防止することが有効となる。

以上、説明したフェライト膜生成反応は、希望する反応速度にもよるが一般に室温程度以上の反応温度で良好に進行し、必要ならば更に高温とすることで反応速度を高めることも可能である。

次に、前記した水溶液中の FeOH^+ が吸着する基板表面の界面活性について述べると、これは第1図(a)に示したように、水溶液中2に浸れた固体1が本来的に FeOH^+ の吸着に関して界面活性を呈するものであるか、あるいは第1図(b)に示したように本来はそのような性質を持たない固体3の適当な表面に、前記界面活性を呈する物質4をコート(固着、堆積等)させたものを用いることができ、具体的にこのような界面活性を呈する固体1、物質4としては、ステンレス等の鉄を含む合金、鉄の酸化物(例えばマグネタイト、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、フェライト…)、金、白金、パラジウムの貴金属、蔗糖、セルロースなどのOH基を有する糖類(例えばフィルム等として、あるいは固体表面に糖類を付着させて使用)、ニッケル、銅などの卑金属イオン(固体表面に卑金属イオンを吸着させて使用)、などを挙げることができる。特に前記のうち貴金属以降のものは、 FeOH^+ の吸着に関して界面活性を呈するのみならず、前記(ii)式に示した FeOH^+ の酸化に対して触媒作用をも有するものである。なお前記第1図(a), (b)で示したのは、いずれも基板表面が界面活性を示す点において同じであるが、第1図(b)の手法に従えば任意の素材の基板に前記活性を与えることが可能であり、前記水溶液中で安定である限り種々のプラスチックフィルム等も基板として使用できる点でその有用性は極めて高いといえることができる。

また基板表面の界面活性は、前記した基板表面層の材料特有の性質を利用する場合の他、固体表面に気液界面を存在させることにより、基板の種類・材質を問わず FeOH^+ の吸着に関する界面活性

を与えることができ、したがってこのことを利用した本発明の実施の態様を考えることができる。

前記した固体表面に気液界面を存在させるには、例えば第3図(a)に示す如く基板支持体5によって所定の水溶液10中に浸漬された基板7に対し、気体送入管6に連結された小気泡発生部9を対向させ、この小気泡発生部9から吹き出しさせた気泡8を基板7に当てることで行なわせることができる。なお11は反応槽を示している。

ここで気泡に酸素ガス等を用いれば吸着に関する界面活性を与えることができ、更に空気あるいは酸素ガスを用いれば同時に基板表面を酸化雰囲気とすることができるため、実用上は気体として空気を用いるのが都合がよい。なおこの点に関しては更に後述する。

また FeOH^+ の吸着する基板は、平面である他適宜の形状のものでよく、表面の状態も必要に応じて平滑度のものを用いればよいことは当然である。

次に、前記(ii)式で示した基板上に吸着した FeOH^+ の酸化反応について述べる。

前記した貴金属、糖類あるいは卑金属イオンを少なくともその表面層として持つ基板においては、これらが吸着に関する界面活性の他 FeOH^+ の酸化に対しての触媒作用を持つことは既述の通りであるから、したがってこれらを基板とする場合は、水溶液中の FeOH^+ が基板表面に吸着されるに従い酸化も同時に進行する。

しかし、この酸化の触媒作用もフェライト結晶層が生長することによって失なわれ、それ以上の層の生長、あるいは本来酸化触媒作用を持たない基板を用いる場合には、他の酸化手段が必要となる。

第2図は、この酸化を場合に分けて示したものであり、イの操作は、 FeOH^+ の吸着に関して界面活性な表面を持つ基板（基板の酸化触媒作用がフェライト結晶層の形成された為失なわれた場合のものを含む）を前記水溶液中に浸し、これを化学的酸化法により酸化させてフェライト膜を得る場合を示している。

ここで化学的酸化法とは、酸素あるいは過酸化

水素を用い、あるいは硝酸等の酸化性の強い酸又は塩を水溶液に添加し、 γ 線（例えば Co^{60} ）を照射する既知の手法に従って行なうものをいう。

第2図ロの操作は、陽極酸化法を用いる場合を示している。しかし陽極酸化を用いる場合には、水溶液中に FeOH^+ 以外の金属イオンが含まれると、得られるフェライト膜が非導電性となるためその膜厚は 0.1μ 程度以下に制限されることになる。したがって本法により任意の膜厚のものを得ることができるのは、水溶液中に金属イオンとして第1鉄イオンのみが存在し、得られるフェライト結晶が Fe_3O_4 である場合に限られる。

なお、陽極酸化を行なった後、第2図ハの操作に示す如く化学的酸化法を用いるものとすれば、任意の膜厚のフェライト膜が得られることは言うまでもない。

第3図(a)、(b)は、基板表面に気液界面を存在させることによって、 FeOH^+ の基板表面への吸着に関する界面活性を与え、気体として空気を用いることで、同時に、基板表面に吸着した FeOH^+ を他

の酸化手段を用いることなく FeOH^{2+} に酸化させるようにした例を示しており、第3図(a)は前述した通り、水溶液10中に浸した基板7に空気泡を連続的に当てるようにした場合、第3図(b)は、基板7を水溶液10の水面位置を中心として上下に運動させることにより、基板表面に気液界面を存在させるようにしたものである。なお、図中12は基板7を上下運動させるための支持棒、13は攪拌器である。

このような手法に従えば、フェライト膜を堆積させる基板はそれ自体界面活性な表面を持つ必要がなく、しかも空気の他に格別な酸化手段も不要であるなど種々の優れた利点が見られる。

実施例 1.

クロム酸混液で表面処理したポリイミドフィルム（厚さ $0.3 \mu\text{m}$ ）を、塩化第1スズ溶液、塩化パラジウム溶液に順次浸してそのフィルム表面にパラジウムを吸着させた。このパラジウムは界面活性および酸化触媒としての性質を有する。

次いで、 FeCl_2 と CoCl_2 をモル比 2 : 1 で含む

pH 7.0、温度 65°C の水溶液に、前記処理後のポリイミドフィルムを1時間浸すことにより、フィルム表面上に暗黄色、透光性の均一な薄膜（膜厚約 100 \AA ）を得た。

なお前記薄膜生成の全反応過程における pH は pH スタットを用いて一定に保つようにした（以下の実施例について同じ）。

この薄膜は強固で手でこすっても剥け落ちず、また電子回折パターンはスピネルフェライトのデハイ・シェラー・リングを示した。膜中の金属元素の比は $\text{Fe}/\text{Co} = 2.0 \pm 0.2$ であり、したがって膜はほぼ化学量論的組成を持つコバルトフェライト (CoFe_2O_4) であることを明らかにした。

実施例 2.

pH 8.0、温度 65°C の硫酸第1鉄溶液中で、表面平滑なステンレス (SUS 304) 基板を陽極として $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流で3時間陽極酸化を行ない、基板上に黄色の均一な薄膜（膜厚約 5000 \AA ）を得た。

この薄膜は強固で手でこすっても剥け落ちず、

電子回折パターンはマグネタイトのデバイーシェラー・リングを示した。

次にこのステンレス基板を、さらに FeCl_2 と CoCl_2 をモル比 2 : 1 で含む pH 7.0 , 温度 65 °C の水溶液に浸し、酸化手段としてそれぞれ空気のパブリング、硝酸ナトリウムの添加 (0.02 M) , および過酸化水素の添加 (0.01 M) による酸化を 2 時間行ない、前記マグネタイト薄膜上に各々 1.5 μm , 0.8 μm , 2.1 μm のコバルトフェライト膜を堆積させたものを得た。

前記方法によって得られた 3 種の膜は、いずれもスピネル結晶の電子線および X 線回折パターンを示し、第 4 図はその一例として空気パブリング法によって得られた膜の X 線回折パターンを示している。

また化学分析により前記コバルトフェライト膜に含まれる金属元素の比は $\text{Fe}/\text{Co} = 2.0 \pm 0.2$ であり、したがって該膜はほぼ化学量論的組成を持つコバルトフェライト CoFe_2O_4 であることが明らかになった。

次いで、 FeCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 をモル比 2 : 1 : 0.05 で含む pH 7.0 , 温度 65 °C の水溶液に、前記処理後の石英ガラス基板を 30 分間浸すことにより、均一な第 1 層フェライト膜を形成させた。

その後空気パブリングを 30 分間行ない第 2 層としてフェライト膜 (膜厚 40 μm) を第 2 層として堆積させた。この際基板を振動数約 80 Hz , 振幅約 5 mm 程度で低周波振動器を用いて振動させた。

得られたフェライト膜の第 2 層は化学分析の結果 $\text{Ni}0.9 \text{ Cu}0.05 \text{ Fe}2.6 \text{ O}4.0$ の組成をもつことが明らかにされた。

またこのフェライト膜上に表面磁気弾性波を励振および検出するためのアルミニウム折返し導線真空蒸着し、波の伝播方向に 2000 \times の外磁界をかけながら励振用導線に 10.8 MHz のパルス印加したところ、検出用導線に遅延パルス群を観測することができた。伝播路にアルコールを滴下すると遅延パルス群が消失するので、これはレイリー波 (Rayleigh wave) によるものであること

第 5 図はこの膜に関し波長 0.63 μm の He-Ne レーザ光で測定した極力一回転角の磁場依存性 (ヒステリシス) を示しており、このヒステリシスは角形で抗磁力も 3.4 KOe と非常に大きいことから、この膜が垂直磁気異方性を有する可能性を示している。

実施例 3.

実施例 2. と同様に表面上にマグネタイト薄膜を形成させたステンレス基板を、pH 11.0 , 温度 95 °C の FeCl_2 水溶液に浸し、硝酸ナトリウムの添加 (0.05 M) による酸化を 2 時間行ない、マグネタイト薄膜上にフェライト膜 (膜厚約 1.5 μm) を堆積させたものを得た。

このフェライト膜は化学分析および X 線回折から、ほぼ $0.85 \text{ r Fe}_2\text{O}_3 - 0.15 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ の組成をもつことが明らかにされた。

実施例 4.

フッ素で表面処理した石英ガラス基板 (3cm \times 5cm) を、塩化第 1 スズ溶液、塩化パラジウム溶液に順次浸してその表面にパラジウムを吸着させた。

が確認され、このフェライト膜が遅延素子等に利用可能であることが示された。

実施例 5.

FeCl_2 と CoCl_2 をモル比 2 : 1 で含む pH 8.0 , 温度 65 °C の水溶液中で、パイレックスガラス (商標: コーニング社製) 板を第 3 図 (a) に従って直接空気バルブを 2 時間当て、又は第 3 図 (b) に従って前記パイレックスガラス板を 2 時間上下運動 (周期 0.5 秒動程約 5 cm) させることにより、ガラス基板表面上に暗黄色、透光性の均一な薄膜 (膜厚約 1.5 μm) を得た。

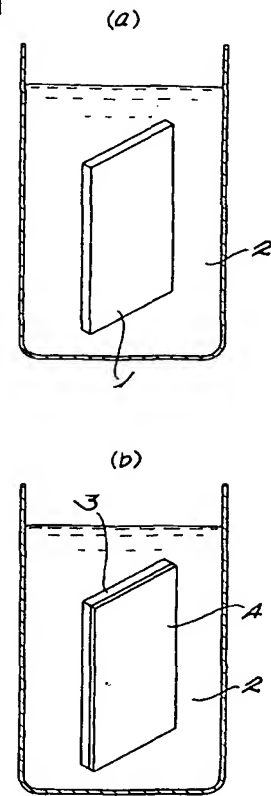
この薄膜の強度、X 線回折パターン、組成等は前記実施例 1. 2. で得られたものとほぼ同じであった。

また、本実施例においてパイレックスガラス板の代わりに石英光ファイバーのコアを用いたところ、上記と同様の暗黄色のフェライト薄膜を光ファイバーのコア表面上に堆積させることができた。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明を説明するためのものであり、第 1 図 (a) (b) はそれぞれ水溶液に対して表面が界面活

第 1 図



性を有する基板を浸した状態を示す図、第 2 図は酸化の手法を説明するための図、第 3 図(a), (b)はそれぞれ基板表面に気液界面を存在させる例を示す図、第 4 図はステンレス基板上に堆積させた実施例 2 のコバルトフェライト薄膜における X 線回折パターンを示し、図中 a, b, f, g のピークはコバルトフェライト、c, d, e のピークはステンレス基板を示している。

第 5 図は第 4 図に示したフェライト膜の極力一回転角の磁場依存性(ヒステリシス)を示した図である。

代理人

谷 山 輝



本 多 小



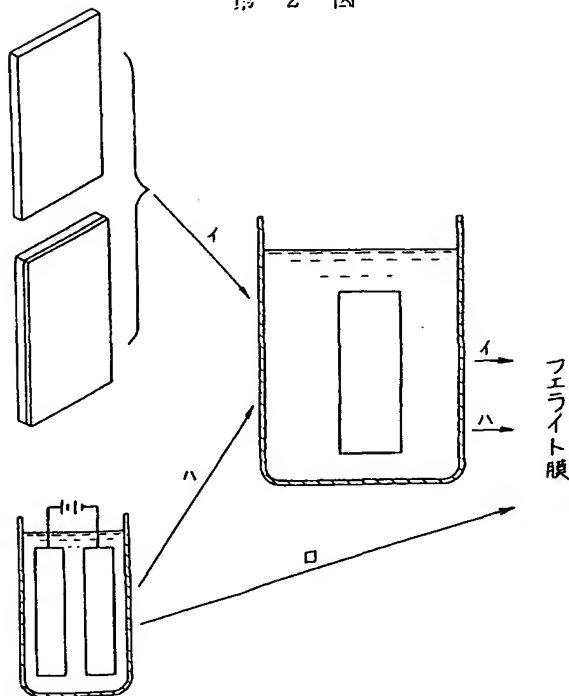
岸 田 正



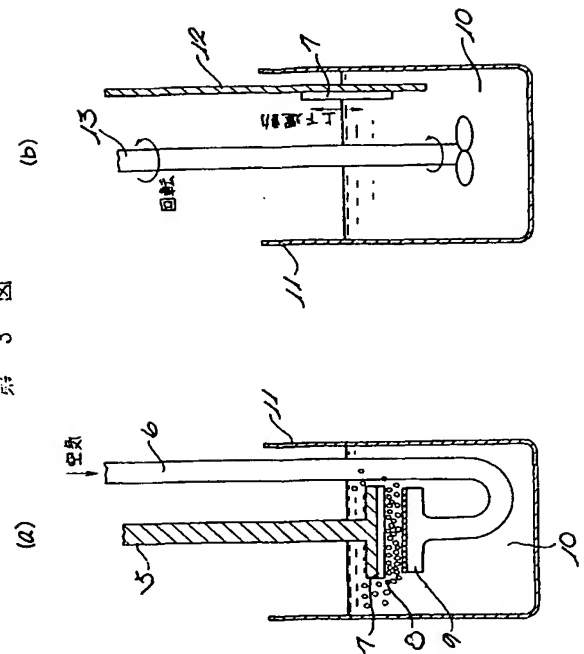
新 部 興



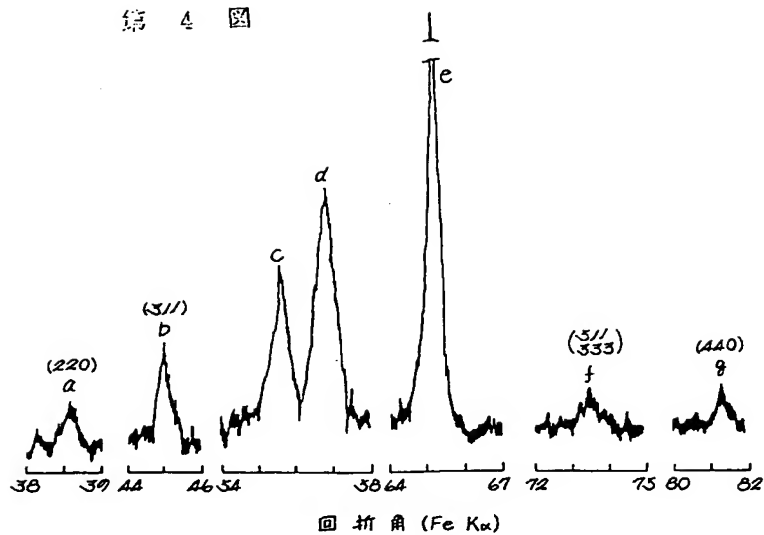
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

